

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 57-095803
 (43) Date of publication of application : 14. 06. 1982

(51) Int. CI.

C01B 3/06
 // B01J 23/56
 B01J 23/89

(21) Application number : 55-170238

(71) Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22) Date of filing : 04. 12. 1980

(72) Inventor : OTA MASAO
 KATO YASUYOSHI
 KONISHI KUNIHIKO
 IMAHASHI ATSUKO

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN

(57) Abstract:

PURPOSE: To inexpensively produce high purity hydrogen at a relatively low temp. by bringing a reducing gas contg. CO or hydrocarbon into contact with a substance prepared by adding a Pt group element to a transition metallic oxide and bringing steam into contact with the substance.

CONSTITUTION: A reducing gas contg. CO or hydrocarbon is brought into contact with a substance prepared by adding a Pt group element to 1 kind of transition metallic oxide selected from Mo, W, V, U, Fe and Ni oxides. The substance after the contact with the reducing gas is then brought into contact with steam to generate gaseous hydrogen. When the gas as starting material contains oxygen and steam, the reaction yield is lowered. Accordingly, when the hindering components are contained in the treating gas, it is preferable to remove them in a pretreatment process. Since such a highly active catalyst is used in this method, the preferred reaction temp. of the process is 300W500° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
 昭57-95803

⑪ Int. Cl.³
 C 01 B 3/06
 // B 01 J 23/56
 23/89

識別記号

厅内整理番号
 7059-4G
 7624-4G
 6674-4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月14日
 発明の数 1
 番査請求 有

(全4頁)

④ 水素の製造方法

⑤ 特 願 昭55-170238
 ⑥ 出 願 昭55(1980)12月4日
 ⑦ 発明者 大田雅夫
 呉市宝町3番36号バブコック日立株式会社吳研究所内
 ⑧ 発明者 加藤泰良
 呉市宝町3番36号バブコック日立株式会社吳研究所内

⑨ 発明者 小西邦彦
 呉市宝町3番36号バブコック日立株式会社吳研究所内
 ⑩ 発明者 今橋敦子
 呉市宝町3番36号バブコック日立株式会社吳研究所内
 ⑪ 出願人 バブコック日立株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
 ⑫ 代理人 弁理士 川北武長

明細書

1. 発明の名称

水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一酸化炭素または炭化水素を含む還元性ガスを、モリブデン、タンクステン、バナジウム、ウラン、鉄、およびニッケルからなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移金属の酸化物に白金族元素を添加した物質と接触させる工程と、該還元性ガス接触処理袋の物質と水蒸気とを接触させて水素ガスを発生させる工程とを含むことを特徴とする水素の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、原料ガス中に含まれる酸素、水蒸気等の反応妨害成分を低減除去するための前処理工程を含むことを特徴とする水素の製造方法。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記工程を300℃ないし500℃の温度条件下で行うことを特徴とする水素の製造方法。

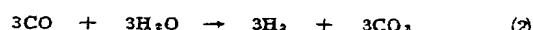
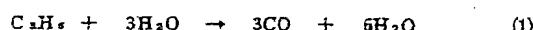
3. 発明の詳細な説明

(1)

本発明は水素の製造方法に係り、特に一酸化炭素または炭化水素を用いて水素を製造する方法に関する。

水素は化学工業の重要な原料の一つであり、需要が大きい上に、近年、重質油の水蒸脱硫や石炭の液化あるいは石炭のガス化といった水素を多量に消費するプロセスの開発によつて、安価で高純度の水素の需要が大幅に増大している。

水素の合成は、水を原料とする方法と炭化水素を原料とする方法とに大別されるが、近年では主に後者が主流になつてゐる。この方法は、例えば石油のクラッキングから生じる炭化水素の混合物と水蒸気とをニッケル触媒等の共存下で800℃前後の条件で反応させるものである。この方法においては、式(1)に例示されるように反応が進行し、副生する一酸化炭素から、400℃前後において式(2)の反応により水素が発生する。

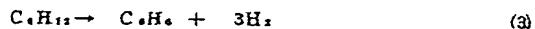


しかしながら、このプロセスにおいては、800℃と

(2)

いう高温の反応条件を必要とし、このため装置材料には耐熱鋼のような高級材料が必要となり、また、水素の精製のため、反応終了後のガスから未反応成分、水蒸気、炭酸ガス等の分離操作が必要となり、プロセスは複雑なものとなる。

また、次式(3)に例示する芳香族炭化水素生成反応においても多量の水素が副生するが、水素はあくまで副生物であり、水素の増量だけを目的とするものではない。



一方、水を原料とする方法においては、古くは電気分解や水蒸気-鉄反応による方法等が採用されてきたが、これらは多量のエネルギーを必要とするため、現在では殆んど実施されていない。

このような事情から少ないエネルギーにより、高純度で簡単な水素の製造方法の開発が望まれていた。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、比較的低温度において、COまたは炭化水素と水蒸気とから、高純度の水素を製造する方法

(3)

ような炭化水素によつて容易に還元され、次いでこれを水蒸気と接触させると速やかに反応して水素を発生し、自からは酸化される。

本発明において、白金族元素を添加する遷移金属の酸化物としては、Mo、W、V、U、Fe、Niの酸化物があげられるが、これらと均等とみなされる他の遷移金属の酸化物でもよい。

上記遷移金属酸化物に添加する白金族元素としては、ロジウム(Ru)が最も好ましいが、他の白金族元素、例えば白金、パラジウム等でも高い活性が得られる。上記酸化物に対する白金族元素の添加量は典型的には0.05ないし5重量%である。

上記触媒の製造に用いる金属酸化物原料はどのようなものでも使用でき、また白金族元素の原料も硝酸塩、塩化物、カルボニル、有機酸塩等、いずれであつても使用可能である。上記触媒は、上記の金属酸化物と白金族元素を例えれば硝酸水溶液中で混合した後、蒸発乾固し、焼成した後、得られた粉末を成形し、さらに所定の粒度に粉碎することによって得られる。

(5)

を提供することにある。

本発明者等は、300℃ないし500℃の温度域において、種々の金属酸化物を触媒に用い、還元性ガスおよび水蒸気との反応によつて水素を合成する方法を検討したところ、モリブデン(Mo)、タンクステン(W)、バナジウム(V)、ウラン(U)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)等の遷移金属酸化物にロジウム(Ru)のような白金族元素を添加した触媒が高い活性を示すことを見出し、該研究の結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、Mo、W、V、U、FeおよびNi等からなる遷移金属酸化物群から選ばれた1種以上の酸化物にロジウム(Ru)で代表される白金族元素を添加した物質(触媒作用が強いので、以下、触媒と称す)をCOまたは炭化水素と反応させ、次いでこれを水蒸気と接触させて水素を得るようとしたものである。

上記のように例えばロジウムを添加した遷移金属酸化物は、ロジウムの作用により、例えば300℃以上の温度条件においてCOまたはヘキサンの

(4)

次に本発明方法を図面によりさらに詳細に説明する。

第1図は本発明の基本となるプロセスのプロック図である。図において、ライン1から導かれたCOまたは炭化水素を含む還元性ガス(原料ガス)は、還元反応器10において触媒と接触され、触媒を還元した後、ライン11から排出される。還元状態の触媒はライン12から水素発生反応器20に導かれる。ライン2から水蒸気を供給し、上記還元状態の触媒に接触させると水素が発生し、未反応水蒸気を含む水素ガスはライン21を通つて水分離器30へ導かれ、水を除去した水素ガスはライン31から取出される。分離した水はライン32から排出される。水素発生反応が終了し、酸化状態になつた触媒は、ライン22から還元反応器10に戻され、再び還元性ガスとの反応に供せられる。

本発明は原料ガスとしてCOまたは炭化水素のような還元性ガスを用いるが、このような原料ガス中に酸素(O₂)や水蒸気(H₂O)が含まれると、

(6)

反応の収率が低下する。従つて、処理ガス中にこれら妨害成分が含まれる場合、前処理工程においてそれらを除くのが好ましい。第2図は、このようなプロセスの実施例を示すものである。第2図において、O₂およびH₂Oを含むCOまたは炭化水素の原料ガスは、ライン1を通して脱酸素反応器40へ導かれる。脱酸素剤としては、ビロガロール水溶液のような酸素吸収剤を用いることができる。脱酸素処理された原料ガスはライン41を通して水分除去装置50へ導かれるが、水分の除去は冷却凝縮のような方法を用いることができる。水分除去された原料ガスはライン51を通して還元反応器10へ導かれ、以降のプロセスは第1図で述べたものと同様である。

本発明においては、上記のように高活性の触媒を用いるので、プロセスの反応温度は300℃以上、通常は300～500℃でよい。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

第1表に示すA～Kの触媒を次のように調製し
(7)

実施例 2

O₂10%、H₂O10%、残COから成る模擬ガスを合成し、このガスと触媒Aとを実施例1と同様にして接触させた。その結果、H₂は発生しなかつた。

実施例 3

ペトラを備えたガラス製容器にビロガロール水溶液を入れた酸素トラップと、氷水中にU字管を浸漬した水蒸気トラップとを配列した系を設け、これに実施例2の合成ガスを1L/minの割合で導いて処理した後、実施例2と同様に触媒Aと接触させた。その結果、16.2mmolのH₂を発生させることができた。

実施例 4

実施例1の反応温度400℃を300℃および500℃にそれぞれ変え、触媒Aを用いて実施例1と同様の試験をした。結果を第2表に示した。

第 2 表

反応温度(℃)	300	400	500
COの反応量(mmol)	9.5	16.4	19.8
H ₂ 発生量(mmol)	9.1	17.0	19.5

(8)

た。すなわち、各触媒に示した酸化物50gを由金族元素1g/4を含む硝酸水溶液500mlと混合し、水分および酸を蒸発乾固させる。引き続き空気中で500℃で2時間焼成し、得られた粉末を油圧プレスで直径10mm、長さ5mmの大きさに成形した後、10ないし20メッシュの大きさに粉砕し、水蒸気流中で450℃、1時間の還元処理を施した。

これらの触媒をそれぞれ50g用い、400℃においてCO20mmolと1秒間接触させ、炭酸ガス(CO₂)の生成量を測定した。次いで、触媒を100mmolの水蒸気と1秒間接触させ、発生した水素(H₂)の量を測定した。これらの実験結果も併せて第1表に示した。

第 1 表

触媒	酸化物 含有量(wt%)	COの反応量 (mmol)	H ₂ 発生量 (mmol)	
A	MoO ₃	R _A 1	16.4	17.0
B	WO ₃	R _B 1	15.0	14.8
C	V ₂ O ₅	R _C 1	18.3	18.0
D	U ₃ O ₈	R _D 1	17.0	17.9
E	Fe ₂ O ₃	R _E 1	10.8	10.1
F	Ni ₂ O ₃	R _F 1	12.0	12.1
G	MnO ₂	R _G 1	9.1	9.0
H	MoO ₃	P _H 1	5.7	5.4
I	MoO ₃	O _I 1	1.2	1.3
J	MoO ₃	I _J 1	2.0	1.9
K	MoO ₃	P _K 1	2.7	2.8

(9)

実施例 5

実施例1において、COの代りにプロパンを用い、触媒Aについて同様の試験をした。その結果、23mmolのH₂を発生させることができた。この結果、プロパンで代表される炭化水素についても本発明を適用できることが判つた。

以上、本発明によれば、300～500℃という低温領域において、COまたは炭化水素と水蒸気から簡単な方法で水素を効率よく製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

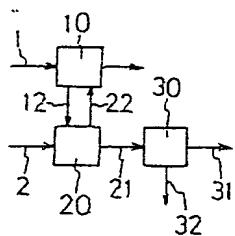
第1図は、本発明を実施する基本プロセスのフローを示すブロック図、第2図は、処理ガスの前処理、すなわち酸素除去および水分除去工程を含む本発明のプロセスのフローを示すブロック図である。

1…還元ガス導入ライン、2…水蒸気導入ライン、10…還元反応器、20…水素発生反応器、30…水分離器、31…水素取出ライン。

代理人弁理士川北武長

(10)

第 1 図



第 2 図

